

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

ІВАНОВА ВЕРОНІКА ПЕТРІВНА



УДК 504.5:628.33:66.081.63:543.554.8

**КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ІЗ
ВОДИ**

21.06.01 – екологічна безпека

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2019

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Гомеля Микола Дмитрович,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»,
завідувач кафедри екології та технології рослинних
полімерів

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Кочетов Геннадій Михайлович,
Київський національний університет будівництва і
архітектури,
професор кафедри хімії

доктор технічних наук, старший науковий співробітник
Іванюта Сергій Петрович,
Національний інститут стратегічних досліджень,
заступник завідувача відділу енергетичної та
техногенної безпеки

Захист відбудеться «16» квітня 2019 р. о 14 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.05 у Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: 03056, м. Київ, просп. Перемоги, 37, корп. 19, ауд. 201/1.

З дисертацією можна ознайомитись у науково-технічній бібліотеці ім. Г. І. Денисенка Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», за адресою: 03056, м. Київ, просп. Перемоги, 37.

Автореферат розісланий "14" березня 2019 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.002.05
к.т.н., доцент

О. І. Іваненко

ЗАГАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ РОБОТИ

Актуальність теми. Важкі метали належать до найбільш небезпечних забруднювачів водного середовища, джерелами надходження яких є промислові стічні води підприємств чорної та кольорової металургії, гірничодобувної і харчової галузі, машинобудування та сільського господарства. Гострота проблеми забруднення водного середовища важкими металами визначається високою концентрацією токсичних металів, що перевищують допустимі норми, утворенням високотоксичних комплексів, що поглинаються та накопичуються гідробіонтами в дозах, небезпечних для людини.

На сьогодні актуальною є проблема створення та вдосконалення існуючих методів глибокого очищення води від токсичних металів. Проте застосування тих чи інших методів очистки ускладнюється певними вимогами щодо обсягу стічних вод, присутністю домішок та конкуруючих іонів у воді, а також утворенням токсичних концентратів, які складно утилізувати.

Найбільшу небезпеку для людей і тварин представляють свинець, кадмій, ртуть, цинк та мідь. Токсична дія цих металів проявляється вже при дуже низьких концентраціях. Саме тому виникла необхідність здійснення контролю якості водних об'єктів службами державного нагляду та дослідними лабораторіями. Проте однією з проблем є відсутність необхідного обладнання та сучасних, надійних методик, які б дозволяли визначати вміст важких металів на рівні фонових концентрацій та нижче. Це питання є дуже важливим, особливо якщо врахувати накопичення важких металів у трофічних ланцюгах в природних водоймах.

Перспективним вирішенням вказаних проблем є розробка та впровадження ефективних методів очищення природних та стічних вод, забруднених токсичними металами з метою зменшення негативного впливу на живі організми та вдосконалення процесів пробопідготовки для проведення хімічного аналізу розчинів з високою точністю.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалась на кафедрі екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за пріоритетним напрямком «Збереження навколишнього середовища та сталий розвиток» на замовлення Міністерства освіти і науки України в межах держбюджетних науково-дослідних робіт: «Створення маловідходної технології баромембранного очищення мінералізованих вод» (№ держреєстрації 0110U002228), «Захист поверхневих водойм від забруднення біогенними елементами та іонами важких металів» (№ держреєстрації 0116U003766), «Застосування електролізу при створенні безвідходних процесів очищення води» (№ держреєстрації 0118U002086), а також згідно плану основних напрямків наукової діяльності кафедри екології та

технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

Мета і задачі досліджень. Метою роботи було дослідження доцільності використання іонообмінних і баромембранних методів при вилученні іонів важких металів з води та створення перспективних методів концентрування сильно розведених розчинів у процесах пробопідготовки.

Для досягнення поставленої мети і успішного вирішення задачі глибокого очищення розчинів від іонів важких металів були поставлені наступні завдання:

- вивчення процесів іонообмінного вилучення іонів важких металів на сильно- і слабокислотних катіонітах та визначення впливу іонів жорсткості на обмінну ємність катіонітів по іонах важких металів;

- дослідження залежності ефективності регенерації катіонітів від їх форми та об'єму, а також складу, концентрації і питомої витрати регенераційного розчину;

- оцінка ефективності фільтрів змішаної дії при вилученні іонів міді, цинку, кадмію та нікелю з води в залежності від об'єму завантаження та співвідношення катіоніт / аніоніт;

- визначення селективності нанофільтраційних мембран за іонами міді, цинку, кадмію, свинцю та нікелю, їх продуктивності в залежності від тиску і ступеня відбору перміату, дослідження ефективності застосування комплексонів для повного вилучення важких металів при нанофільтрації;

- визначення впливу іонів жорсткості, гідрокарбонатів, сульфатів і хлоридів, присутніх у розчині, на ефективність нанофільтраційного очищення води від іонів цинку, кадмію та нікелю;

- оцінка ефективності вилучення іонів міді, цинку, кадмію та нікелю на зворотньоосмотичних мембранах низького тиску в залежності від робочого тиску, ступеня відбору перміату, складу води і типу комплексону;

- оцінка перспективності використання іонообмінних та баромембранних методів в процесах концентрування іонів важких металів із сильно розведених розчинів.

Об'єкт дослідження – екологічна безпека в галузі промислового та комунально-побутового водоспоживання.

Предмет дослідження – іонообмінні та баромембранні процеси очищення розбавлених розчинів від іонів важких металів і методи їх концентрування.

Методи дослідження. В процесі виконання досліджень були використані іонообмінні, баромембранні, реагентні та механічні методи очистки води і концентрування розчинів. З метою визначення концентрацій речовин і контролю фізико-хімічних процесів очищення води застосовували методи хімічного, фотометричного аналізу та методику інверсійної хронопотенціометрії. Для оцінки достовірності отриманих експериментальних результатів були використані математичні методи обробки даних.

Наукова новизна одержаних результатів. В результаті виконаних досліджень по вирішенню поставленої наукової задачі по визначенню ефективності баромембранних та іонообмінних методів вилучення важких металів із сильно розведених розчинів було

вперше:

- визначено закономірності іонообмінного вилучення іонів важких металів із розведених водних розчинів в залежності від типу та форми іонітів, співвідношення жорсткості, лужності та рН води, визначено граничні концентрації металів, при яких сорбція іонів практично не відбувається, встановлено залежності параметрів іонообмінного очищення води від її характеристик при концентрації металів на рівні 0,001 – 10 мкг/дм³;

- встановлено взаємозв'язок між ступенем вилучення іонів міді, цинку, кадмію та нікелю при сорбції даних металів на фільтрі змішаної дії від об'єму та складу завантаження, концентрації розчинів, характеристик водного середовища;

- визначено параметри ефективної десорбції іонів міді, цинку, кадмію та нікелю з катіонітів в залежності від складу, питомої витрати регенераційного розчину, форми іоніту та маси сорбованих іонів, типу катіоніту;

- встановлено залежність селективності нанофільтраційних і зворотньоосмотичних мембран низького тиску по іонах міді, цинку, кадмію та нікелю від ступеня відбору перміату та концентрації розчинів, встановлено залежність продуктивності мембран від тиску, ступеня відбору перміату, іонного складу води, жорсткості та рН середовища;

- визначено залежність ефективності баромембранного очищення та концентрування розчинів металів від типу та доз комплексонів, рівня мінералізації та іонного складу води;

удосконалено:

- методи визначення концентрації важких металів у воді за рахунок концентрування із розведених розчинів методами нанофільтрування та іонного обміну;

- *подальшого розвитку* набуло уявлення щодо застосування фільтрів змішаної дії в процесах глибокої деіонізації води.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено прості та надійні методики для контролю якості водних об'єктів, показана доцільність іонообмінного концентрування іонів металів за їх низьких концентрацій, що дозволяє збільшити концентрацію важких металів в розчинах на декілька порядків.

Розроблено надійні методики концентрування іонів важких металів баромембранними методами в процесах пробопідготовки, що підвищують точність та значно спрощують аналіз води.

Приведені технологічні процеси та методики концентрування іонів металів дають змогу вирішити проблему оцінки якості води та збільшити

чутливість методу визначення важких металів за рахунок ефективної пробопідготовки розчинів.

Створені технології глибокого доочищення води від іонів важких металів дають можливість вирішити проблему отримання високоякісної питної води з дотриманням вимог сучасних нормативних документів.

Методики концентрування іонів важких металів із розведених розчинів були впроваджені на ПАТ «Київський завод РІАП» та апробовані в ПрАТ «АК «Київводоканал». Отримані нові наукові результати широко впроваджуються в навчальний процес при викладанні дисциплін «Технологія та обладнання захисту гідросфери», «Техноекологія» та «Інструментальні методи хімічного аналізу» на кафедрі екології та технології рослинних полімерів.

Особистий внесок здобувача. Особисто здобувачем виконано детальний аналіз літератури, проведено всі експериментальні дослідження, розрахунки та обробку отриманих результатів, проведено підготовку та представлення доповідей на наукових конференціях, здійснено підготовку і оформлення друкованих праць, приведених в списку публікацій автореферату [1 – 31]. В спільних працях автору належить наступне: [1, 2, 7] – досліджено ефективність використання сильнокислотного катіоніту при вилученні іонів міді в присутності іонів жорсткості; [3] – визначено доцільність використання іонного обміну при очищенні води від іонів важких металів на прикладі іонів міді; [4, 5, 6] – визначено залежність продуктивності та селективності мембрани від ступеня відбору перміату та тиску в системі; [8 – 11] – проведено оцінку використання катіонітів та фільтра змішаної дії в процесах вилучення іонів важких металів із розведених розчинів.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень були представлені на: ХІХ Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, 2016); VII Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих учених, аспірантів і студентів «Вода в харчовій промисловості» (м. Одеса, 2016); III Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія і природокористування в системі оптимізації відносин природи і суспільства» (м. Тернопіль, 2016); X, XI Всеукраїнських науково-практичних конференціях молодих учених і студентів «Екологічна безпека держави» (м. Київ, 2016, 2017); XI, XII Міжнародних науково-технічних конференціях «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні» (м. Миколаїв, 2016, 2017); IV, V Міжнародних науково-практичних конференціях «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (м. Київ, 2016, 2017); Міжнародному конгресі «Сталий розвиток: Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (м. Львів, 2016); Всеукраїнських наукових Таліївських читаннях "Охорона довкілля" (м. Харків, 2016); IV Міжнародній науковій конференції молодих вчених «Екологія, неоекологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування» (м. Харків, 2016); VI, VII Всеукраїнських науково-практичних Інтернет-конференціях викладачів,

аспірантів та студентів «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку» (м. Ірпінь, 2016, 2017); Міжнародній науково-практичній конференції «Екогеофорум – 2017» (м. Івано-Франківськ, 2017); Четвертому студентському конгресі «Захист навколишнього середовища. Збалансоване природокористування» (м. Львів, 2017); XIII Міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання» (м. Київ, 2017); V Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні проблеми біології, екології та хімії» (м. Запоріжжя, 2017); IV Всеукраїнській науково-практичній інтернет-конференції «Економіка природокористування: стан, проблеми, перспективи» (м. Ірпінь, 2018); Всеукраїнській науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих науковців з міжнародною участю «Актуальні проблеми сучасної хімії» (м. Миколаїв, 2018).

Публікації. За результатами досліджень опубліковано 31 наукову працю, у тому числі 7 статей у наукових фахових виданнях (з них 5 статей у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз), 20 тез доповідей в збірниках матеріалів конференцій та 4 статті в інших наукових виданнях України.

Структура дисертаційної роботи. Дисертація складається зі вступу, 4-х розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг складає 239 сторінок. Обсяг основного тексту становить 166 сторінок. Усього в дисертації 23 таблиці, 99 рисунків, об'єм бібліографії складає 237 джерел, 4 додатки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** висвітлено актуальність роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, визначено об'єкт і предмет дослідження, приведено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

Перший розділ присвячено аналізу науково-технічної літератури про форми існування важких металів у природних водах та їх вплив на водні екосистеми і здоров'я людини. Наведені основні методи аналізу металів, їх переваги та недоліки. Розглянуті сорбційні, електрохімічні та баромембранні методи доочистки води від іонів важких металів. На основі аналізу літературних джерел обґрунтована перспективність розробки надійних та доступних методик для визначення вмісту важких металів, а також вдосконалення існуючих методів очистки.

У **другому розділі** роботи приведено об'єкти та методи дослідження. Об'єктами дослідження була водопровідна вода, а також модельні розчини. В розділі описані методи проведення експериментів, наведено методики іонообмінного, нанофільтраційного та зворотньоосмотичного вилучення важких металів з води, а також методики визначення концентрацій досліджуваних

речовин (фотометричний, титриметричний і метод інверсійної хронопотенціометрії). Наведені методики математичної обробки отриманих результатів.

Третій розділ присвячено дослідженню процесів іонообмінного вилучення іонів важких металів із розведених розчинів. У зв'язку з жорсткими вимогами на скиди стічних вод у водойми виникає необхідність у визначенні вмісту важких металів на рівні їх ГДК. Тому була розглянута можливість використання іонного обміну в процесах концентрування сильно розведених розчинів, що містять іони важких металів, а також доочищення води від їх слідових кількостей.

Іонний обмін є одним із методів, який успішно використовується в промисловості для видалення важких металів, в тому числі і іонів міді. Незважаючи на те, що присутність іонів жорсткості в розчині впливає на ємність іонітів за іонами важких металів, було встановлено, що використання слабокислотного катіоніту DOWEX MAC-3 в Na^+ -формі та сильнокислотного катіоніту КУ-2-8 в кислотній формі забезпечує як пом'якшення води, так і вилучення іонів міді за її вихідних концентрацій 30 та 1 мг/дм³. При цьому ступінь вилучення іонів міді для КУ-2-8 та DOWEX MAC-3 в 6 дм³ води складав 99,6 – 100,0 % та 96,3 – 99,8 %, а ступінь пом'якшення сягав 95,0 – 98,3 % та 95,4 – 97,9 % відповідно. Регенерацію іонітів проводили 2М та 4М розчинами соляної кислоти, ступінь десорбції складав 100 % як для іонів міді, так і для іонів жорсткості.

Встановлено, що ємність іоніту за іонами міді знижується із зменшенням її концентрації у вихідному розчині. Так, ємність катіоніту DOWEX MAC-3 в кислотній та Na^+ -формі при концентрації міді 2 мг/дм³ сягає 30 мг-екв/дм³, а при 1 мг/дм³ – 17 мг-екв/дм³ (рисунок 1). Ступінь вилучення міді при цьому залишається високим і для іоніту в сольовій формі сягає 80 – 100 %, а для іоніту в кислій формі 75 – 100 %.

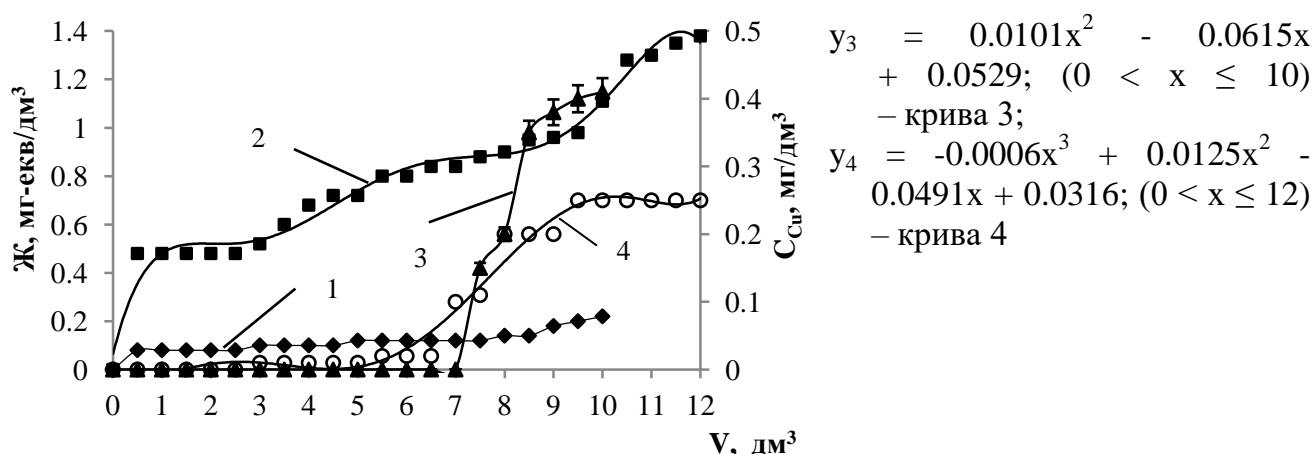


Рисунок 1 – Вихідні криві сорбції іонів жорсткості (1; 2) та іонів міді (3; 4) на катіоніті DOWEX MAC-3 в H^+ (2; 4) та Na^+ (1; 3) -формі ($V_i = 20 \text{ см}^3$) із водопровідної води ($\text{Ж} = 4,8 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{Л} = 4,8 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{pH} = 7,81$) при концентрації міді 1 (2; 4) та 2 (1; 3) мг/дм³ ($\text{ОДЄ}_1 = 2339 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{ОДЄ}_2 = 2378 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{ОДЄ}_3 = 30 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_4 = 17 \text{ мг-екв/дм}^3$)

Важливим аспектом в процесах іонообмінного концентрування іонів крім сорбції є десорбція даних іонів при регенерації катіоніту. Регенерацію проводили з використанням розчинів соляної кислоти із концентраціями 1,9 та 3,6 г-екв/дм³ (рисунок 2). Ефективність десорбції за іонами міді склала 95,6 – 100,0 %. У випадку 3,6М розчину кислоти та при кількості сорбованої міді – 10,5 мг на 20 см³ іоніту практично повної десорбції міді досягнуто за питомої витрати розчину 6 см³/см³ (об'єм розчину – 120 см³).

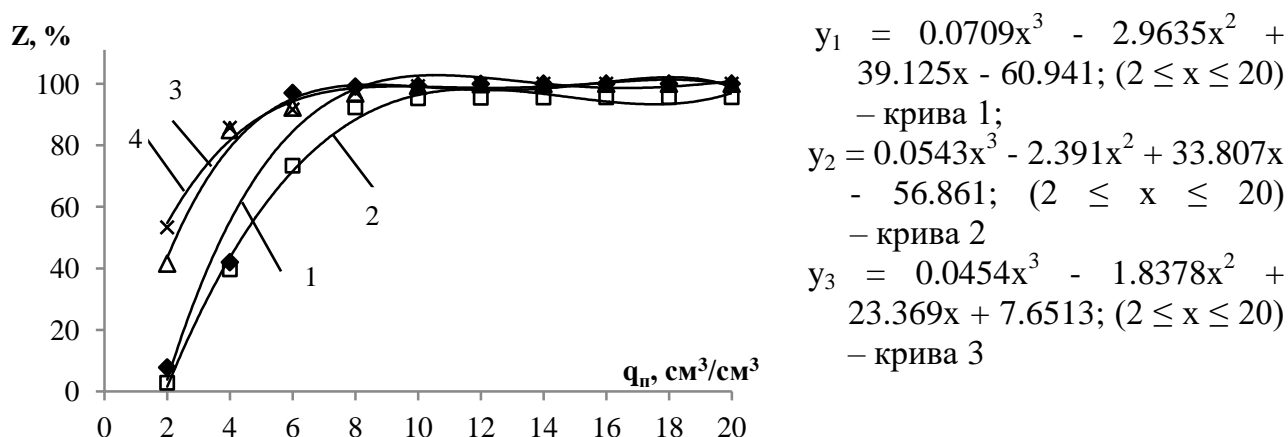


Рисунок 2 – Залежність ступеня десорбції іонів міді (1; 2; 3; 4) від пропущеного об'єму розчинів соляної кислоти концентрацією 1,9 г-екв/дм³ (1; 2) та 3,6 г-екв/дм³ (3; 4) через катіоніт DOWEX MAC-3 в Ca²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺-формі (V_i = 20 см³) з кількістю сорбованих іонів міді, мг: 29,4 (1), 19,0 (2), 43,8 (3) та 10,5 (4)

Для математичного опису процесів сорбції іонів міді на катіоніті та їх регенерації використовували повний факторний план типу 2² (ПФП). В процесі сорбції іонів міді на катіоніті DOWEX MAC-3 в H⁺- та Na⁺-формі встановлено залежність між концентрацією іонів міді у фільтраті та пропущеним об'ємом, а також початковою концентрацією іонів міді в розчині (рисунок 3). В процесі регенерації іонів міді було встановлено зв'язок між ефективністю її десорбції від об'єму та концентрації соляної кислоти в регенераційному розчині (рисунок 4). В результаті проведення всіх обчислень та перевірки рівняння на адекватність було отримано загальне рівняння регресії, що описує процес сорбції іонів міді на катіоніті (1) та його регенерацію (2):

$$Y = 0,04 - 0,0177 \cdot C_{Cu}^{2+} + 0,01 \cdot V + 0,0177 \cdot C_{Cu}^{2+} \cdot V \quad (1)$$

$$Y = -69,62 + 32,71 \cdot C_{HCl} + 0,802 \cdot V - 0,151 \cdot C_{HCl} \cdot V \quad (2)$$

Використовуючи дані рівняння регресії можна розрахувати необхідний об'єм розчину до зниження ефективності вилучення міді з розчину (1) та розрахувати необхідний об'єм регенераційного розчину для повного відновлення ємності іоніту (2).

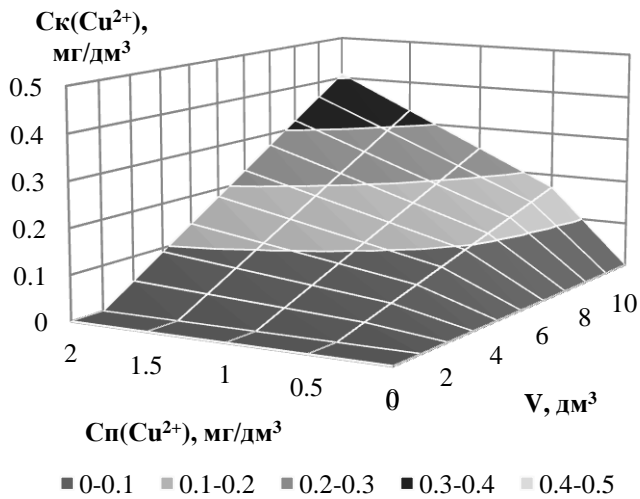


Рисунок 3 – Графічне зображення результатів ПФП типу 2^2 при сорбції іонів міді на катіоніті DOWEX MAC-3 в H^+ - та Na^+ -формі ($V_i = 20 \text{ cm}^3$)

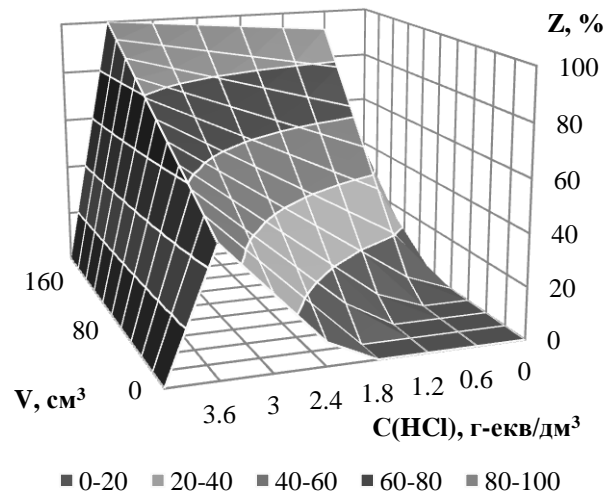


Рисунок 4 – Графічне зображення результатів ПФП типу 2^2 регенерації катіоніту DOWEX MAC-3 розчинами соляної кислоти

Встановлено, що на ефективність сорбції іонів міді з сильно розведених розчинів також впливає їх концентрація у вихідному розчині. Так, при сорбції міді на іоніті DOWEX MAC-3 в H^+ -формі при об'ємі фільтрату $0,6 - 1,8 \text{ dm}^3$ відбувається зниження їх концентрації з $0,138 \text{ mg/dm}^3$ до $(1,6 - 9,4) \cdot 10^{-3} \text{ mg/dm}^3$ за одночасного зменшення жорсткості розчину. В процесі сорбції іонів міді на іоніті КУ-2-8 в H^+ -формі її концентрація зменшилась до $(2,8 - 22,0) \cdot 10^{-3} \text{ mg/dm}^3$, а жорсткість зменшилась до $0,08 - 0,10 \text{ mg-equiv/dm}^3$. Значна частина ємності іонітів в обох випадках залишилась не використаною.

Коли вирішується проблема доочищення розведених розчинів від важких металів, не обов'язковим є досягнення повної обмінної динамічної ємності. Тому при проведенні дослідження важливим було визначення концентрацій проскоку іонів в різних умовах.

Так, очищення від іонів цинку, кадмію та нікелю проводили із використанням іонітів КУ-2-8 та DOWEX MAC-3 в кислотній та сольовій формах. Встановлено, що величина сорбції іонів цинку залежить від форми іоніту. Так, при фільтруванні розчину ($C_{Zn}^{2+} = 0,985 \text{ mg/dm}^3$, $V_i = 20 \text{ cm}^3$) через іоніт КУ-2-8 в кислотній формі концентрація проскоку іонів цинку зростає від 13 до 90 мкг/дм^3 , що значно нижче, як для іоніту в сольовій формі. Подібні залежності отримано при вилученні іонів цинку на слабокислотному катіоніті DOWEX MAC-3 (рисунок 5).

Так, залишкові вихідні концентрації цинку у водопровідній та дистильованій воді на катіоніті в Na^+ -формі змінювались в межах $35 - 280 \text{ мкг/дм}^3$, а на катіоніті в H^+ -формі змінювались в межах $10 - 120 \text{ мкг/дм}^3$. Катіоніт КУ-2-8 ефективніше сорбує іони цинку у кислотній формі в порівнянні із DOWEX MAC-3, а DOWEX MAC-3 переважає катіоніт КУ-2-8 в Na^+ -формі.

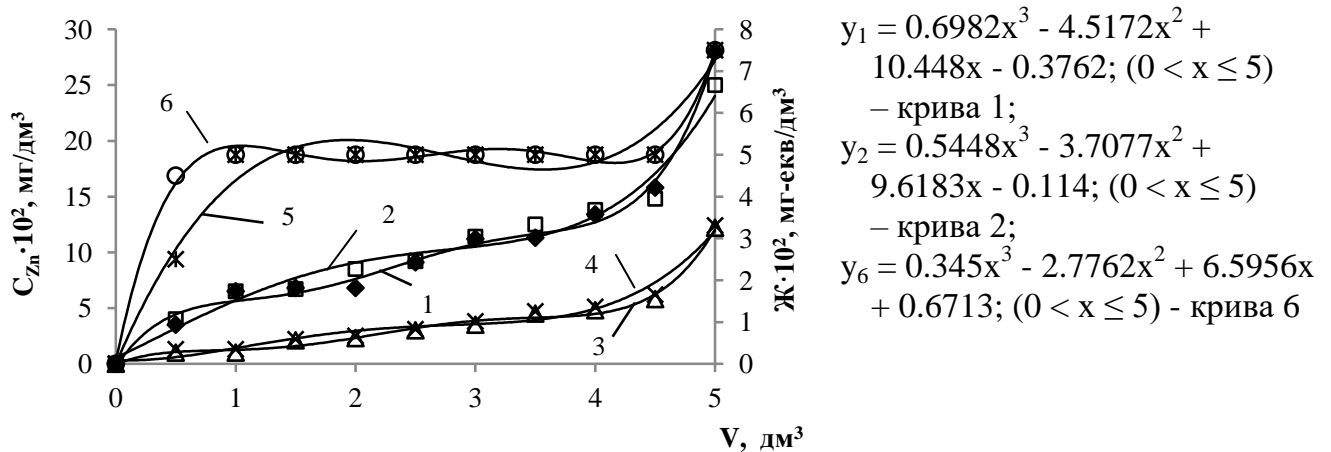


Рисунок 5 – Залежність концентрації іонів цинку (1; 2; 3; 4) та жорсткості (5; 6) розчинів сульфату цинку у водопровідній ($C_{Zn^{2+}}$, мг/дм³: 1,239 (1; 5); 1,117 (3; 6); Ж = 4,8 (5; 6) мг-екв/дм³) та дистильованій ($C_{Zn^{2+}}$, мг/дм³: 1,239 (2); 1,117 (4)) воді від пропущених об'ємів розчинів через катіоніт DOWEX MAC-3 ($V_i = 20$ см³) в Na⁺- (1; 2; 5) та H⁺-формі (3; 4; 6) (ОДЄ₁ = 281,5 мг/дм³; ОДЄ₂ = 280,9 мг/дм³; ОДЄ₃ = 269,2 мг/дм³; ОДЄ₄ = 268,6 мг/дм³; ОДЄ₅ = 1187,5 мг-екв/дм³; ОДЄ₆ = 1187 мг-екв/дм³)

Високу ефективність вилучення іонів нікелю забезпечував слабокислотний іоніт DOWEX MAC-3 незалежно від форми та присутності іонів жорсткості в розчинах. У всіх випадках залишкові вихідні концентрації нікелю у воді сягали 5 – 16 мкг/дм³. Лише при використанні катіоніту в кислій формі при вилученні іонів нікелю із дистильованої води вихідні концентрації нікелю сягали 8 – 23 мкг/дм³ (рисунок 6).

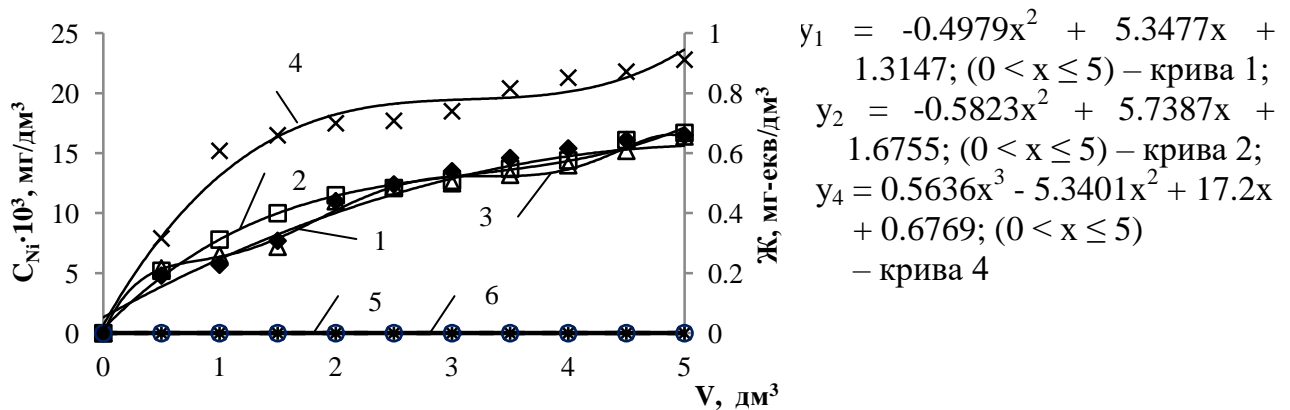


Рисунок 6 – Залежність концентрації іонів нікелю (1; 2; 3; 4) та жорсткості (5; 6) розчинів сульфату нікелю у водопровідній ($C_{Ni^{2+}}$, мг/дм³: 1,600 (1; 5); 1,595 (3; 6); Ж = 4,92 (5) та 4,80 (6) мг-екв/дм³) та дистильованій ($C_{Ni^{2+}}$, мг/дм³: 1,598 (2; 4)) воді від пропущених об'ємів розчинів через катіоніт DOWEX MAC-3 ($V_i = 20$ см³) в Na⁺- (1; 2; 5) та H⁺-формі (3; 4; 6) (ОДЄ₁ = 397 мг/дм³; ОДЄ₂ = 396,5 мг/дм³; ОДЄ₃ = 396 мг/дм³; ОДЄ₄ = 395 мг/дм³; ОДЄ₅ = 1230 мг-екв/дм³; ОДЄ₆ = 1200 мг-екв/дм³)

Селективність іонітів була вищою за іонами кадмію. Встановлено, що сорбція іонів кадмію краще проходить на катіонітах в H⁺-формі (рисунок 7). На рисунку показано, що в кислотній формі катіоніт DOWEX MAC-3 забезпечував

зниження концентрації кадмію у водопровідній воді до 0,6 – 3,4 мкг/дм³, ступінь вилучення при цьому досягав 99,6 – 99,9 %.

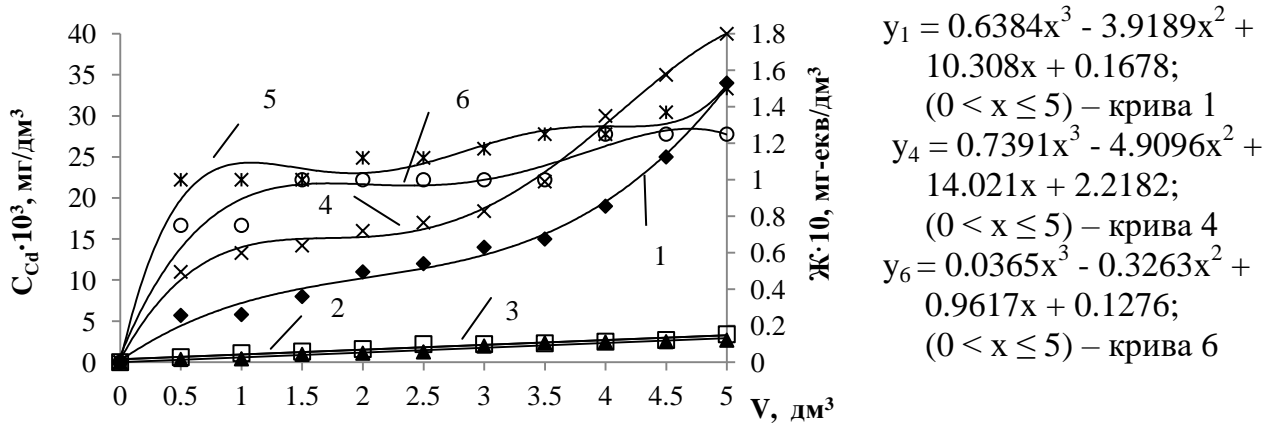


Рисунок 7 – Залежність концентрації іонів кадмію (1; 2; 3; 4) та жорсткості (5; 6) розчинів сульфату кадмію у водопровідній (C_{Cd}^{2+} , мг/дм³: 1,236 (1; 5); 0,88 (2; 6); Ж=5,2 (5) та 4,68 (6) мг-екв/дм³) та дистильованій (C_{Cd}^{2+} , мг/дм³: 1,34 (3); 1,250 (4)) воді від пропущених об'ємів розчинів через катіоніт DOWEX MAC-3 ($V_i = 20$ см³) в Na⁺- (1; 3; 5) та H⁺-формі (2; 4; 6) (ОДЄ₁ = 305,5 мг/дм³; ОДЄ₂ = 219,5 мг/дм³; ОДЄ₃ = 334,5 мг/дм³; ОДЄ₄ = 307 мг/дм³; ОДЄ₅ = 1269,5 мг-екв/дм³; ОДЄ₆ = 1144 мг-екв/дм³)

Вилучення іонів свинцю із розведеного розчину проводили при використанні катіоніту КУ-2-8 в Na⁺-формі ($V_i = 10$ см³, $C_{Pb}^{2+} = 0,111$ мг/дм³). Ступінь вилучення свинцю при фільтрування 5,0 дм³ розчину сягає 99,3 – 99,9 %, обмінна ємність іоніту сягає 50 мг/дм³. При цьому десорбція іонів свинцю з катіоніту практично не відбувалася, що говорить про його високу селективність із сульфонатними групами по іонах свинцю. Ефективної сорбції іонів свинцю також було досягнуто при використанні іоніту DOWEX MAC-3 в H⁺-формі як із водопровідної, так із дистильованої води (рисунок 8).

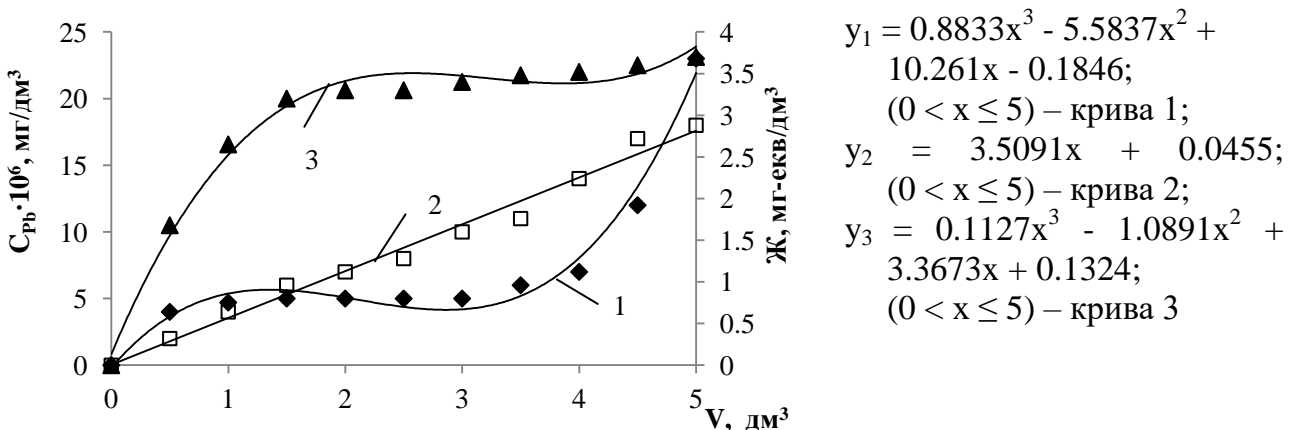


Рисунок 8 – Залежність концентрації іонів свинцю (1; 2) та жорсткості (3) розчинів нітрату свинцю у водопровідній ($C_{Pb}^{2+} = 0,0011$ (1) мг/дм³; Ж = 4,32 (3) мг-екв/дм³) та дистильованій ($C_{Pb}^{2+} = 0,0025$ (2) мг/дм³) воді від пропущених об'ємів розчинів через катіоніт DOWEX MAC-3 ($V_i = 20$ см³) в H⁺-формі (1; 2; 3) (ОДЄ₁ = 0,273 мг/дм³; ОДЄ₂ = 0,623 мг/дм³; ОДЄ₃ = 284,3 мг-екв/дм³)

Ступінь вилучення іонів свинцю в обох випадках перевищував 99 %, а іонів жорсткості 14,35 %. Це можна пояснити утворенням малорозчинних комплексів іонів свинцю з карбоксильними групами іоніту, стійких у слабкокислому середовищі. Регенерацію проводили із використанням 2М соляної кислоти. Ефективність десорбції була низькою і збільшувалась із зменшенням маси сорбованих іонів. Так, за маси сорбованого свинцю $0,0062 \text{ мг/дм}^3$ ступінь десорбції сягав до 99 %.

На прикладі іонів міді визначено ефективність вилучення іонів із розведених розчинів на катіонітах. Показано, що при концентрації іонів міді у воді приблизно $0,3 - 1,57 \text{ мкг/дм}^3$, сорбція практично не відбувається на катіонітах DOWEX MAC-3 та КУ-2-8 як в кислотній, так і в сольовій формах.

Виходячи із відомої інформації про високу ефективність фільтрів змішаної дії при глибокій деіонізації, було вивчено процеси вилучення іонів міді, цинку, кадмію та нікелю з води при використанні суміші катіоніту КУ-2-8 в кислій формі та аніоніту АВ-17-8 в основній формі. При використанні суміші катіоніту КУ-2-8 в H^+ -формі та аніоніту АВ-17-8 в OH^- -формі ($V_i = 70 \text{ см}^3$, $C_{\text{Cu}^{2+}} = 1,800 \text{ мкг/дм}^3$) залишкова концентрація іонів міді складала $0,328 \text{ мкг/дм}^3$. Подібні результати отримано і при використанні розчину іонів міді в бідистильованій воді, де концентрація іонів міді знизилась до $0,053 \text{ мкг/дм}^3$. Очевидно, що ефективність вилучення іонів міді залежить як від її вихідної концентрації в розчині, так і від об'єму фільтруючого завантаження.

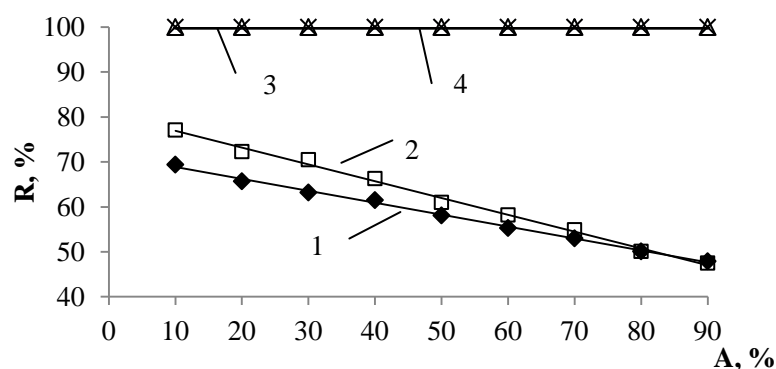
При використанні фільтрів змішаної дії вдалось досягти повного вилучення іонів цинку, кадмію, нікелю та іонів жорсткості з води.

Таким чином, метод іонного обміну може бути перспективним для концентрування іонів металів у процесах пробопідготовки при їх контролі в природних та стічних водах, що містять іони жорсткості.

Четвертий розділ присвячено вивченню процесів глибокого очищення та концентрування важких металів баромембранними методами із застосуванням комплексонів. Встановлено, що продуктивність нанофільтраційної мембрани ОПМН-П залежить від робочого тиску і практично не залежить від ступеня відбору перміату і концентрації солі металу ($C_{\text{Cd}^{2+}} = 0,125 \text{ мг/дм}^3$). При цьому ефективність вилучення кадмію, міді та свинцю була низькою, що пояснюється високим рівнем розведення розчинів.

Підвищення селективності мембрани вдалось досягти при використанні комплексонів (рисунок 9). Показано, що використання ОЕДФК забезпечує повне вилучення іонів міді незалежно від її початкової концентрації, селективність сягає 100 %.

При цьому при концентрації іонів міді $1,85 \cdot 10^{-3} \text{ мг/дм}^3$ її вміст в концентраті досяг $1,55 \cdot 10^{-2} \text{ мг/дм}^3$ при розрахунковій кількості $1,85 \cdot 10^{-2} \text{ мг/дм}^3$. Загальна абсолютна похибка вимірювання вмісту міді в концентраті при цьому досягла $0,303 \cdot 10^{-2} \text{ мг/дм}^3$, відносна – 19,8 %. Ефективного вилучення міді було досягнуто також при застосуванні НТМФК.



$$y_1 = -0.2657x + 71.528;$$

$$(10 \leq x \leq 90) - \text{крива 1};$$

$$y_2 = -0.3738x + 80.681;$$

$$(10 \leq x \leq 90) - \text{крива 2}$$

Рисунок 9 – Залежність селективності мембрани ОПМН-П від ступеня відбору перміату (A) при фільтруванні розчину іонів міді (1 – 4) за початкової концентрації, мг/дм³: $1,059 \cdot 10^{-1}$ (1); $8,400 \cdot 10^{-2}$ (2); $1,850 \cdot 10^{-3}$ (3); $1,000 \cdot 10^{-5}$ (4) при використанні комплексонів: 0,005 Н трилону Б (1; 2) і ОЕДФК (3; 4) з концентрацією 50 мг/дм³ за рН = 6,27

Досліджено, що фосфонатні комплексони не є універсальними для інших важких металів. Так, при вилученні іонів кадмію найбільш ефективним було використання ОЕДФК (таблиця 1).

Таблиця 1 – Залежність ефективності очищення води від іонів кадмію при використанні мембрани ОПМН-П залежно від вихідної концентрації іонів кадмію, типу і дози комплексона, який використовувався при ступені відбору перміату 95 %

№ пп	Комплексон, концентрація, мг/дм ³ (г- екв/дм ³)	рН	Концентрація кадмію, мг/дм ³				R, %
			Вихідна	В перміаті	В концентраті		
					Виміряна	Розрахункова	
1	НТМФК, 50	6,88	0,125	0,127	0,122	-	0,00
2	Акватон, 50 ДДТН, 20	6,46	0,01	7,4·10 ⁻³	0,148	0,140	29,7
3	Трилон Б, 0.005N	6,30	0,100	5,7·10 ⁻³	0,044	2,0	94,3
4	ОЕДФК, 50	6,75	0,100	0,00	1,98	2,0	100,0
5	ОЕДФК, 50	7,13	1,5·10 ⁻²	0,00	0,310	0,300	100,0
6	ОЕДФК, 50	6,21	3,8·10 ⁻⁶	0,00	6,0·10 ⁻⁵	5,8·10 ⁻⁵	100,0

Встановлено, комплексоутворенню кадмію з ОЕДФК перешкоджають головним чином гідрокарбонат-іони. Комплексоутворенню з іонами цинку, ймовірно, перешкоджають як гідрокарбонат-іони, так і іони кальцію та магнію. З метою підвищення ефективності вилучення даних металів, було використано розчини кадмію та цинку у водопровідній воді, пропущеній перед нанофільтруванням через високоосновний аніоніт АВ-17-8 в основній формі (рисунок 10). У даному випадку селективність процесу за іонами цинку досягла 76 %, а по іонам кадмію – 100 %. В концентраті концентрація кадмію досягла

1,043 мг/дм³ при розрахунковому значенні 1,075 мг/дм³. Відносна похибка – 2,98 %.

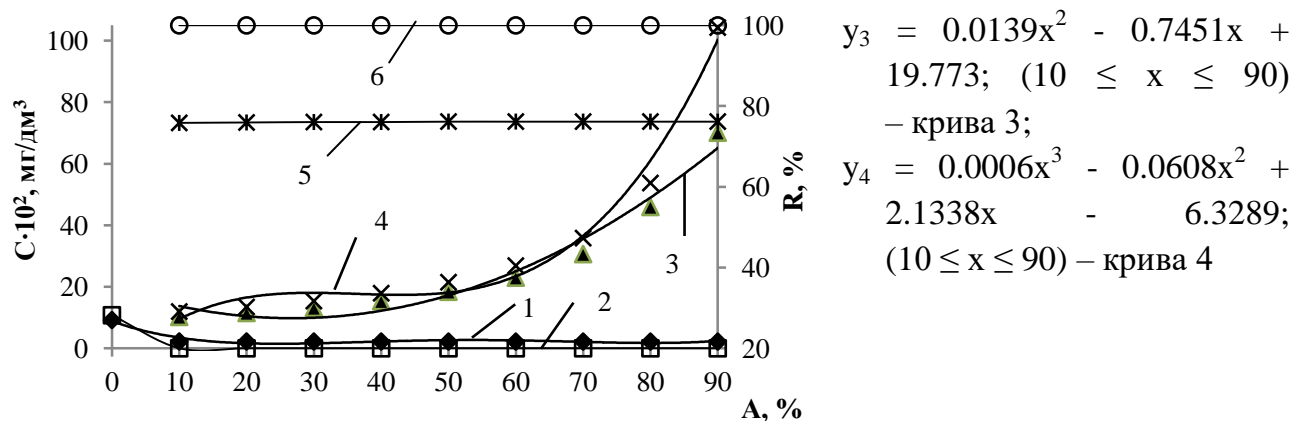


Рисунок 10 – Залежність концентрації іонів цинку (1) та кадмію (2) в перміаті та іонів цинку (3) та кадмію (4) в концентраті, селективності мембрани ОПМН-П (5; 6) від ступеня відбору перміату (A) при фільтруванні розчинів з вихідною концентрацією цинку 0,09190 (1; 3; 5) та кадмію 0,1075 (2; 4; 6) мг/дм³ у водопровідній воді, пропущений через аніоніт АВ-17-8 (рН = 8,545, Ж = 2,56 мг-екв/дм³) (P = 0,4 МПа,) при використанні комплексона ОЕДФК із концентрацією 50 мг/дм³

При фільтруванні надрозведеного розчину сульфату цинку в дистильованій та бідистильованій воді ($C_{Zn^{2+}} = 0,01$ мкг/дм³) при використанні комплексону ОЕДФК було досягнуто повного вилучення іонів цинку з перміату з підвищенням вмісту цинку у концентраті до 0,2 мкг/дм³.

Показано, що високу продуктивність та селективність мембрани при вилученні нікелю забезпечувала НТМФК. Ефективному вилученню нікелю з водопровідної води також заважають гідрокарбонат-іони, тому воду перед нанофільтруванням пропускали через високоосновний аніоніт АВ-17-8 в основній формі ($C_{Ni^{2+}} = 0,1015$ мг/дм³, Ж = 2,3 мг-екв/дм³). За ступеня відбору перміату 90 % концентрація нікелю в концентраті сягала 0,953 мг/дм³.

Процеси вилучення іонів міді із концентраціями від 2 мкг/дм³ до 5 мг/дм³ проводили при використанні зворотньоосмотичної мембрани низького тиску Filmtex TW 30-1812-50 в динамічних умовах. У всіх випадках вдалось досягти повного вилучення іонів міді, а значення концентрації іонів міді в концентратах практично повністю співпадали з теоретично розрахованими. При цьому продуктивність мембрани знижується з підвищенням ступеня відбору перміату (рисунок 11).

Складною проблемою є концентрування іонів важких металів з розчинів у природних, водопровідних або стічних водах із застосуванням зворотньоосмотичної мембрани, оскільки вона затримує як іони жорсткості, так і однозарядні катіони та аніони. Було встановлено, що присутність у розчинах іонів жорсткості та гідрокарбонатів знижують ефективність вилучення іонів цинку та нікелю. Тому концентрування даних металів на зворотньоосмотичній мембрані за її низької селективності недоцільно.

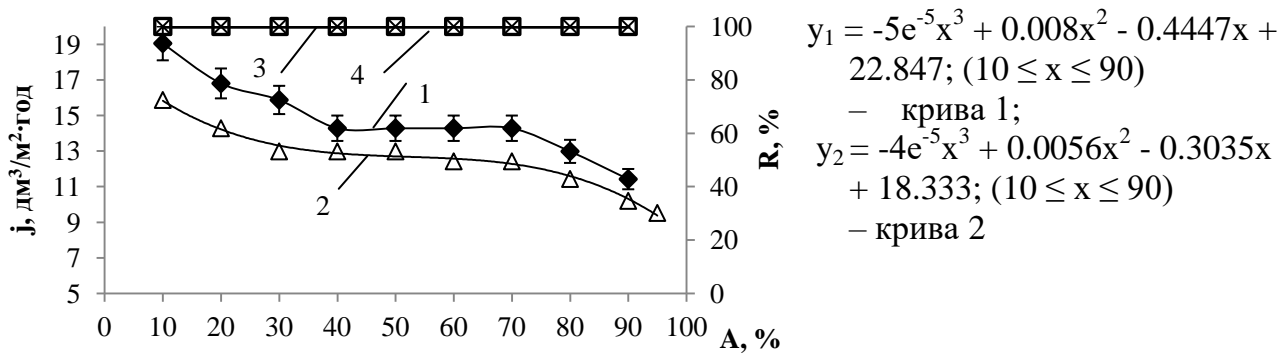


Рисунок 11 – Залежність продуктивності (1; 2) мембрани низького тиску Filmtex TW 30-1812-50 та її селективності (3; 4) за іонами міді від ступеня відбору перміату при фільтруванні розчину сульфату міді в дистильованій воді з концентрацією міді 4,75 (1; 3) та 1,0 (2; 4) мг/дм³ (P = 0,3 МПа)

Відомо, що вміст іонів кадмію у питній воді виходячи з його токсичності та канцерогенних властивостей не повинен перевищувати 1 мкг/дм³. Тому було перевірено ефективність побутового зворотньоосмотичного фільтра при очищенні води від кадмію (рисунок 12). Показано, що кращі результати було отримано при використанні ОЕДФК, де вміст кадмію у перміаті сягає 4,3 – 9,4 мкг/дм³.

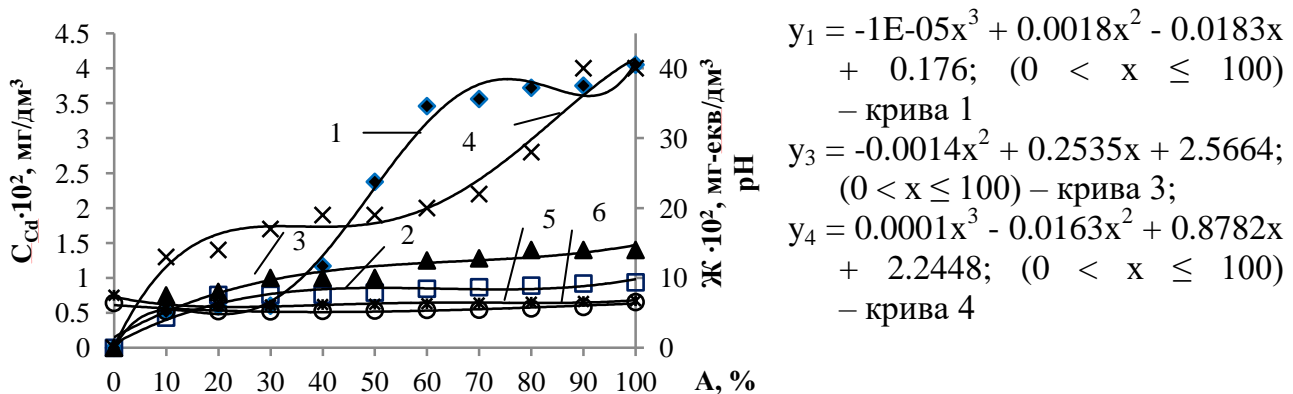


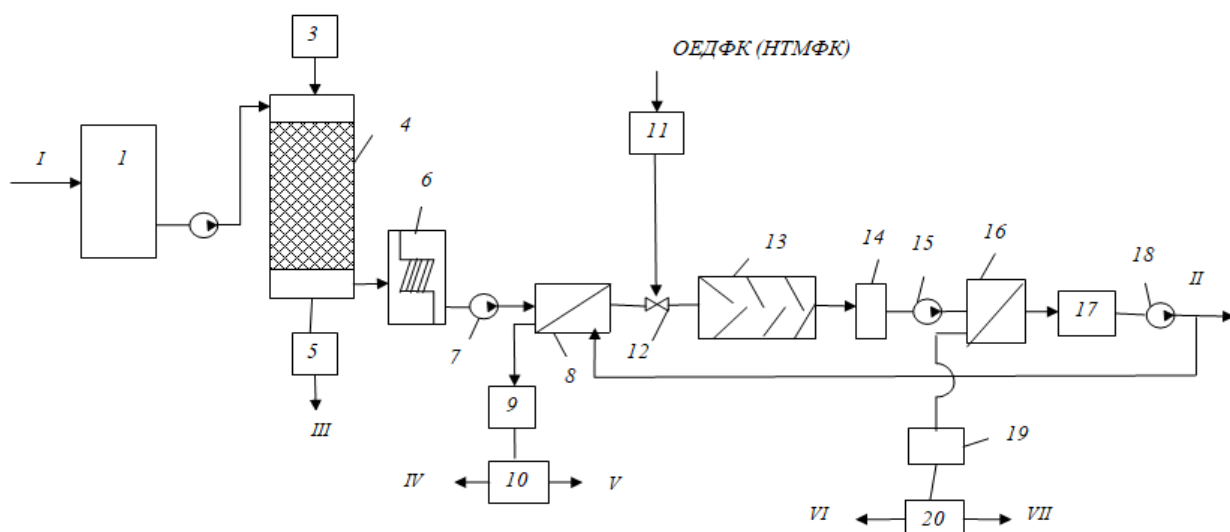
Рисунок 12 – Залежність концентрації іонів кадмію (1; 2) та жорсткості (3; 4) в перміаті та рН (5; 6) від ступеня відбору перміату при фільтруванні розчинів через зворотньоосмотичну мембрану низького тиску Filmtex TW 30-1812-50 з концентрацією кадмію 0,1273 мг/дм³ (1; 3; 5) (рН = 7,52, Ж = 4,64 мг-екв/дм³) та 0,1012 мг/дм³ (2; 4; 6) (рН = 6.42, Ж = 4,40 мг-екв/дм³) (P = 0,4 МПа) при використанні комплексона ОЕДФК із концентрацією 50 (2; 4; 6) мг/дм³

Слід відмітити, що при концентруванні іонів кадмію та іонів жорсткості на зворотньоосмотичному фільтрі з мембраною Filmtex TW 30-1812-50 рівень реальних концентрацій кадмію в концентраті відхиляється від теоретично розрахованого не більше як на 9 %. Виходячи з отриманих результатів, можна сказати, що даний метод придатний при концентруванні проб в аналізі вмісту кадмію у воді.

Проте, за більш низьких вихідних концентрацій, у випадку фільтрування натрієкатіонованої води через мембрану низького тиску DOW Filmtex Eco PRO-

400, враховуючи селективність мембрани 91 – 95 %, залишкові концентрації кадмію були нижчими рівня ГДК.

Згідно з отриманими результатами було розроблено принципову схему глибокого очищення води від іонів важких металів із застосуванням комплексонів (рисунок 13). Схема передбачає видалення гідрокарбонатів, хлоридів, сульфатів на високоосновному аніоніті в основній формі, при цьому іони жорсткості та свинцю частково виділяються у відстійнику. При подальшій обробці води комплексонами на нанофільтраційній установці з неї повністю видаляються іони міді, кадмію або нікелю. Залишкова концентрація металів не перевищує 50 мкг/дм^3 , що значно нижче допустимих нормативних значень.



1 – приймальна камера; 2; 7; 15; 18 – насоси; 3 – витратний бак розчину лугу; 4 – аніонообмінний фільтр (АВ-17-8, ОН-форма); 5 – резервуар лужних розчинів; 6 – тонкошаровий відстійник; 8 – ультрафільтраційна установка; 9 – резервуар промивних вод; 10 – фільтр-прес; 11 – витратний бак розчину комплексону; 12 – ежектор; 13 – змішувач; 14 – реактор; 16 – нанофільтраційна установка; 17 – резервуар чистої води; 19 – резервуар концентрату; 20 – випарна установка;

I – подача води; II – відведення води до споживача; III – розчин на нейтралізацію; IV – осад на переробку; V – фільтрат в резервуар 1; VI – конденсат в резервуар 1; VII – осад на переробку

Рисунок 13 – Принципова технологічна схема доочищення води від іонів міді, нікелю та кадмію:

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі досліджені надійні та перспективні методи глибокого очищення та концентрування розведених розчинів важких металів.

1. Показано, що ефективність іонообмінного вилучення іонів міді з води на катіонітах КУ-2-8 та DOWEX-МАС-3 залежить від концентрації їх у розчинах, форми іоніту і об'єму розчину. Вивчено процеси десорбції іонів міді з іонітів розчинами соляної кислоти та хлориду натрію. Показано, що ступінь десорбції

катіонів збільшується із підвищенням кислотності розчинів.

2. Встановлено, що при сорбції іонів міді та свинцю із сильно розведених розчинів ефективність сорбції залежить від початкової концентрації іонів важких металів у розчині. Так, концентрування розчинів іонів міді на катіонітах доцільно при її концентрації до 1 мкг/дм^3 , концентрування розчинів свинцю можливе при використанні слабкокислотного катіоніту.

3. Визначено залежність ефективності вилучення металів при використанні фільтрів змішаної дії від концентрації розчинів та об'єму іоніту. Концентрацію іонів міді вдалось знизити до $0,053 \text{ мкг/дм}^3$ за вихідної її концентрації 144 мкг/дм^3 , також досягнуто повного вилучення іонів цинку, кадмію та нікелю. Після регенерації фільтра змішаної дії розчинами соляної кислоти вдалось підвищити концентрацію іонів важких металів на 1 – 2 порядки.

4. Показано, що при вилученні іонів цинку, кадмію та нікелю із розведених розчинів при використанні сильно- та слабкокислотних катіонітів селективність була вищою за іонами кадмію. Встановлено, що ступінь вилучення іонів цинку, кадмію та нікелю залежить від форми іоніту. Вивчено ефективність десорбції іонів важких металів розчинами 2М та 4М соляної кислоти та розчином 2М хлориду амонію.

5. Встановлено, що застосування комплексонів ОЕДФК і НТМФК при пропусканні розчину сульфату міді з концентраціями $1 - 1 \cdot 10^{-8} \text{ мг/дм}^3$ через нанофільтраційну мембрану забезпечують повне видалення міді з води. При фільтруванні розчинів сульфату міді через зворотньоосмотичну мембрану також вдалось досягти повного вилучення металу. Продуктивність мембрани знижувалась із збільшенням ступеня відбору перміату.

6. Показано, що повного вилучення іонів цинку та кадмію в процесах нанофільтраційного очищення розчинів вдалось досягти тільки при використанні ОЕДФК, а іонів нікелю – при використанні НТМФК. Покращення ефективності вилучення нікелю, цинку та кадмію з водопровідної води вдалось досягти при попередньому пропусканні розчинів крізь високоосновний аніоніт АВ-17-8.

7. Встановлено, що в процесах вилучення іонів кадмію через зворотньоосмотичну мембрану селективність її складала 91 – 96 %. Даний метод недоцільно використовувати для концентрування іонів цинку та нікелю.

8. Запропоновано технологічні схеми глибокого очищення води від іонів важких металів та концентрування їх розведених розчинів, що дозволяють отримувати очищену воду та підвищують точність аналізу.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ АВТОРОМ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у фахових виданнях

1. Gomelya N. Evaluation of cationite efficiency during extraction of heavy metal ions from diluted solutions / N. Gomelya, V. Ivanova, V. Galimova, J. Nosachova, T. Shabliy // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – № 5/6 (89).

– Р. 4 – 10. (Входить до наукометричних баз Scopus, Index Copernicus, РИНЦ, CAS, BASE, OpenAIRE, EBSCO). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень іонообмінного вилучення важких металів із розведених розчинів, написанні та оформленні статті.*

2. Гомеля М. Д. Концентрування катіонів важких металів на прикладі іонів міді при застосуванні катіоніту КУ-2-8 / М. Д. Гомеля, **В. П. Іванова**, В. С. Камаєв, Ю. А. Марущак // Щоквартальний науково-практичний журнал «Інтегровані технології та енергозбереження». – 2017. – № 4. – С. 70 – 75. (Ulrich's Periodicals Directory). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень по визначенню ефективності концентрування міді при застосуванні сильнокислотного катіоніту, участь в обговоренні та узагальненні результатів.*

3. Гомеля М. Ефективність вилучення іонів важких металів з розведених розчинів іонообмінним методом / М. Гомеля, **В. Іванова**, І. Трус // Науковий журнал «Технічні науки та технології». – 2017. – № 4(10). – С. 154 – 162. (Входить до наукометричних баз Google Scholar, УРАН, Index Copernicus, РИНЦ). *Особистий внесок здобувача полягає у визначенні граничної ємності іонітів при вилученні металів із розведених розчинів, участь в обговоренні результатів.*

4. Гомеля Н. Д. Оценка эффективности баромембранных методов при очистке воды от ионов тяжелых металлов / Н. Д. Гомеля, **В. П. Иванова** // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2018. – № 1. – С. 62 – 68. (Входить до наукометричних баз Ulrich's Periodicals Directory, ВІНІТІ РАН, NASPLIB). *Особистий внесок здобувача полягає у визначенні ефективності нанофільтраційного очищення від важких металів, участь в обробці, обговоренні результатів та оформленні статті.*

5. Гомеля М. Д. Застосування баромембранных методів в процесі очищення води від іонів важких металів / М. Д. Гомеля, **В. П. Іванова**, І. М. Трус, Є. С. Булгаков // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2018. – № 3. – С. 23 – 27. (Входить до наукометричних баз Index Copernicus, РИНЦ). *Особистий внесок здобувача полягає у визначенні доцільності застосування нанофільтраційної мембрани в процесах очищення та концентрування розчинів металів, участь в обговоренні результатів та написанні статті.*

6. Гомеля Н. Д. Эффективность использования баромембранных методов в процессах глубокой очистки воды от ионов тяжелых металлов / Н. Д. Гомеля, **В. П. Иванова**, Е. И. Иваненко, В. М. Галимова // Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: технічні науки. – 2018. – Т. 29 (68) Ч. 2, № 4. – С. 94 – 98. *Особистий внесок здобувача полягає у визначенні селективності та продуктивності зворотньоосмотичної мембрани низького тиску, участь в обговоренні результатів та написанні статті.*

7. Гомеля М. Д. Визначення сорбційної здатності іоніту при вилученні іонів міді з води / М. Д. Гомеля, **В. П. Іванова**, В. С. Камаєв, Ю. А. Марущак // Науково-технічний збірник «Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки». – 2017. – № 28. – С. 84 – 91. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень по визначенню ефективності очищення води від іонів міді за допомогою іонного обміну, участь в обговоренні результатів.*

Статті у інших наукових виданнях

8. **Малін В. П. (Іванова В. П.)** Оцінка ефективності катіоніту КУ-2-8 при вилученні йонів міді з води в присутності йонів жорсткості / **В. П. Малін (В. П. Іванова)**, М. Д. Гомеля, В. М. Галімова // Науково-технічні вісті «Вода і водоочисні технології». – 2016. – № 2 (19). – С. 10 – 19. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень з іонообмінного вилучення міді, участь в узагальненні результатів, написанні та оформленні статті.*

9. **Малін В. П. (Іванова В. П.)** Ефективність застосування катіоніту КУ-2-8 при вилученні йонів міді з води в присутності йонів жорсткості / **В. П. Малін (В. П. Іванова)**, М. Д. Гомеля, В. М. Галімова // Науково-технічний збірник «Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки». – 2016. – № 26. – С. 45 – 55. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень щодо ефективності вилучення міді з катіоніту, обговоренні результатів та написанні статті.*

10. Гомеля М. Д. Концентрування йонів міді та визначення ефективності її десорбції з катіонітів в динамічних умовах / М. Д. Гомеля, **В. П. Малін (В. П. Іванова)**, В. М. Галімова // Науково-технічний збірник «Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки». – 2016. – № 27. – С. 78 – 84. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень по визначенню доцільності застосування іонітів при концентруванні міді, участь в обговоренні результатів.*

11. Гомеля М. Д. Вилучення йонів міді з води із застосуванням слабокислотного катіоніту DOWEX-MAC-3 / М. Д. Гомеля, **В. П. Малін (В. П. Іванова)**, О. В. Глушко // Вісник Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут". Серія "Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження". – 2016. – №1(15). – С. 60 – 66. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень по вилученню йонів міді із застосуванням слабо кислотного катіоніту, участь в оформленні статті.*

Тези доповідей в збірках матеріалів конференцій

12. Гомеля М. Д. Доцільність застосування слабокислотного катіоніту КУ-2-8 при вилученні йонів міді з водних розчинів / М. Д. Гомеля, **В. П. Малін (В. П. Іванова)**, О. В. Глушко // XIX Міжнародна науково-практична конференція «Екологія. Людина. Суспільство», 12–13 травня 2016 р.: мат. конф. – Київ, 2016. – С. 86. *Особистий внесок здобувача полягає у визначенні сорбційних властивостей катіоніту КУ-2-8 при вилученні йонів міді з води.*

13. Гомеля М. Д. Важкі метали в природних водах та способи їх очистки / М. Д. Гомеля, **В. П. Малін (В. П. Іванова)**, О. В. Глушко // VII Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених, аспірантів і студентів «Вода в харчовій промисловості», 26–27 квітня 2016 р.: мат. конф. – Одеса, 2016. – С. 134–138. *Особистий внесок здобувача полягає в аналізі сучасних методів очистки води, що містять важкі метали.*

14. Гомеля М. Д. Концентрування катіонів важких металів на прикладі іонів міді в процесах пробопідготовки / М. Д. Гомеля, **В. П. Малін (В. П. Іванова)** // X Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених і студентів «Екологічна безпека держави», 21 квітня 2016 р.: тези доп. – Київ, 2016. – С. 64. *Особистий внесок здобувача полягає у розробці методики концентрування розчинів, що містять іони міді.*

15. Гомеля М. Д. Сорбційні властивості слабокислотного катіоніту DOWEX MAC-3 при вилученні міді з водних розчинів / М. Д. Гомеля, **В. П. Малін (В. П. Іванова)**, В. М. Галімова // Матеріали XI Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудування», 20–22 травня 2016 р.: мат. конф. – Миколаїв, 2016. – С. 56–59. *Особистий внесок здобувача полягає у визначенні ступеню вилучення міді з розчинів при їх фільтруванні через катіоніт DOWEX MAC-3.*

16. **Малін В. П. (Іванова В. П.)** Контроль вмісту важких металів в природних водах та шляхи їх вилучення / **В. П. Малін (В. П. Іванова)** // Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія і природокористування в системі оптимізації відносин природи і суспільства», 24–25 березня 2016 р.: мат. конф. – Тернопіль, 2016. – С. 53–55.

17. **Малін В. П. (Іванова В. П.)** Вміст іонів міді в природних водах та методи її іонообмінного вилучення / **В. П. Малін (В. П. Іванова)**, М. Д. Гомеля, О. В. Глушко IV Міжнародна науково-практична конференція «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», 26–28 жовтня 2016 р.: мат. конф. – Київ, 2016. – С. 122–124. *Особистий внесок здобувача полягає у визначенні обмінної ємності катіонітів при сорбції іонів міді з води.*

18. **Малін В. П. (Іванова В. П.)** Ефективність застосування слабокислотного катіоніту DOWEX MAC-3 при вилученні іонів міді з води / **В. П. Малін (В. П. Іванова)**, М. Д. Гомеля // 4-й Міжнародний конгрес «Сталий розвиток: Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування», 21–23 вересня 2016 р.: тези доп. – Львів, 2016. – С. 125. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні аналізу води на вміст іонів міді.*

19. Гомеля М. Д. Іонообмінне вилучення іонів міді з водних розчинів в присутності іонів жорсткості / М. Д. Гомеля, **В. П. Малін (В. П. Іванова)**, В. М. Галімова // Зб. наук. статей XII Всеукраїнських наукових Таліївських читань "Охорона довкілля", 14–15 квітня 2016 р.: тези доп. – Харків, 2016. – С.25–28. *Особистий внесок здобувача полягає в оцінці впливу солей кальцію та магнію на ефективність вилучення іонів міді з розчинів.*

20. **Малін В. П. (Іванова В. П.)** Вивчення ефективності процесів регенерації слабокислотного катіоніту кислими та сольовими розчинами / **В. П. Малін (В. П. Іванова)**, М. Д. Гомеля, О. В. Глушко // Матеріали IV Міжнародної наукової конференції молодих вчених «Екологія, неоекологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування», 01–02 грудня 2016 р.: мат. конф. – Харків, 2016. – С. 173–174. *Особистий внесок здобувача полягає у розрахунках ступеню регенерації катіоніту.*

21. **Малін В. П. (Іванова В. П.)** Визначення ефективності десорбції міді з катіоніту КУ-2-8 в динамічних умовах / **В. П. Малін (В. П. Іванова)**, М. Д. Гомеля // Матеріали VI Всеукраїнської науково-практичної конференції викладачів, аспірантів та студентів «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку», 7–15 листопада 2016 р.: мат. конф. – Ірпінь, 2016. – С. 142–143. *Особистий внесок здобувача полягає в оцінці доцільності проведення регенерації кислими розчинами.*

22. **Іванова В. П.** Ефективність десорбції іонів міді з сильнокислотного катіоніту кислими розчинами / **В. П. Іванова**, М. Д. Гомеля, Ю. А. Марущак // Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Екогеофорум – 2017», 22–25 березня 2017 р.: мат. конф. – Івано-Франківськ, 2017. – С. 131–132. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні розрахунків щодо ступеню десорбції катіоніту КУ-2-8.*

23. **Іванова В. П.** Ефективність десорбції іонів міді із слабокислотного катіоніту в статичних умовах / **В. П. Іванова**, О. В. Глушко, М. Д. Гомеля // Четвертий студентський конгрес «Захист навколишнього середовища. Збалансоване природокористування», 26–27 квітня 2017 р.: тези доп. – Львів, 2017. – С. 42–44. *Особистий внесок здобувача полягає в оцінці можливості концентрування розчинів при проведенні дослідів у статистиці.*

24. **Іванова В. П.** Визначення сорбційної здатності іоніту по іонах міді в статичних умовах / **В. П. Іванова**, Л. І. Бутченко // XI Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених і студентів, 20 квітня 2017 р.: тези доп. – Київ, 2017. – С. 52. *Особистий внесок здобувача полягає у розрахунку маси сорбованих іонів на катіоніті.*

25. Гомеля М. Д. Ефективність використання катіонітів в процесах концентрування іонів важких металів із сильно розведених розчинів / М. Д. Гомеля, **В. П. Іванова**, О. В. Глушко // Матеріали XII Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудування», 22–24 вересня 2017 р.: мат. конф. – Миколаїв, 2017. – С. 80–83. *Особистий внесок здобувача полягає у визначенні умов для ефективної сорбції та десорбції важких металів із розчинів.*

26. **Іванова В. П.** Використання баромембранних методів при очищенні води від іонів важких металів / **В. П. Іванова**, М. Д. Гомеля, Ю. А. Марущак // V Міжнародна науково-практична конференція «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», 26–27 жовтня 2017 р.: мат. конф. – Київ, 2017. – С. 115–117. *Особистий внесок здобувача полягає у визначенні продуктивності та селективності мембран.*

27. **Іванова В. П.** Ефективність використання фільтрів змішаної дії при вилученні іонів важких металів з розведених розчинів / **В. П. Іванова**, М. Д. Гомеля // Матеріали VII Всеукраїнської науково-практичної інтернет конференції «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку», 13–20 листопада 2017 р.: мат. конф. – Ірпінь, 2017. – С. 50–52. *Особистий внесок здобувача полягає у встановленні залежності ступеню вилучення металів від об'єму фільтруючого завантаження.*

28. Марущак Ю. А. Ефективність використання нанофільтрації при очищенні води від іонів важких металів / Ю. А. Марущак, **В. П. Іванова** // Збірник тез доповідей XIII міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання», 29–30 листопада 2017 р.: тези доп. – Київ, 2017. – С. 65–67. *Особистий внесок здобувача полягає у підборі типу та дози комплексонів у дослідях.*

29. Гомеля М. Д. Використання сорбентів при вилученні іонів міді з водних розчинів / М. Д. Гомеля, **В. П. Іванова**, В. М. Галімова // Збірник матеріалів V Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні проблеми біології, екології та хімії», 26–28 квітня 2017 р.: мат. конф. – Запоріжжя, 2017. – С. 201–202. *Особистий внесок здобувача полягає у встановленні впливу іонів жорсткості, присутніх у воді, на обмінну ємність катіоніту по іонах міді.*

30. Гомеля М. Д. Використання нанофільтрації при очищенні води від іонів кадмію та свинцю / М. Д. Гомеля, **В. П. Іванова**, К. С. Сенькова // Матеріали IV Всеукраїнської науково-практичної Інтернет-конференції «Економіка природокористування: стан, проблеми, перспективи», 12–18 березня 2018 р.: мат. конф. – Ірпінь, 2018. – С. 28–30. *Особистий внесок здобувача полягає в оцінці залежності селективності мембрани від типу комплексонів, що додаються у воду.*

31. Гомеля М. Д. Оцінка ефективності іонообмінного вилучення іонів міді та свинцю з розведених розчинів / М. Д. Гомеля, **В. П. Іванова**, Є. С. Булгаков // Матеріали II Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих науковців з міжнародною участю «Актуальні проблеми сучасної хімії», 24–25 травня 2018 р.: мат. конф. – Миколаїв, 2018. – С. 23–24. *Особистий внесок здобувача полягає у встановленні граничних концентрацій для міді та свинцю, нижче яких сорбція на катіонітах не відбувається.*

АНОТАЦІЯ

Іванова В. П. Концентрування та вилучення іонів важких металів із природних та стічних вод. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України, Київ, 2019.

Дисертація присвячена розробці надійних та ефективних методик по вилученню і концентруванню розчинів важких металів.

Досліджено процеси іонообмінного вилучення іонів важких металів. Встановлено, що ємність іонітів КУ-2-8 та DOWEX MAC-3 по іонах важких металів не залежить від присутності іонів жорсткості в розчині. Показано, що задовільні результати по концентруванню сильно розведених розчинів іонів міді можна отримати при концентрації іонів міді до 1 мкг/дм³.

Вперше проведена оцінка ефективності застосування фільтрів змішаної дії в процесах вилучення і концентрування іонів міді, цинку, кадмію та нікелю

із розведених розчинів.

Досліджено умови ефективної десорбції іонів важких металів з іонітів. Показано, що в регенераційних розчинах можна підвищити концентрацію металів на декілька порядків.

Вперше вивчено процеси баромембранного вилучення та концентрування важких металів із надрозведених розчинів. Визначено вплив іонів жорсткості, гідрокарбонатів, хлоридів та сульфатів на ефективність вилучення цинку, кадмію і нікелю при фільтруванні розчинів через зворотньоосмотичну та нанофільтраційну мембрану.

Запропоновані технологічні схеми глибокого очищення води від іонів важких металів, що дозволяють отримувати очищену воду та концентрати, які збільшують точність аналізу металів.

Ключові слова: важкі метали, концентрат, іонний обмін, фільтр змішаної дії, мембрани, баромембранні процеси.

АННОТАЦИЯ

Иванова В. П. Концентрирование и извлечение ионов тяжелых металлов из природных и сточных вод. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности – 21.06.01 – экологическая безопасность. – Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского» МОН Украины, Киев, 2019.

Диссертация посвящена разработке надежных и эффективных методик по извлечению и концентрированию растворов тяжелых металлов.

Исследованы процессы ионообменного извлечения ионов тяжелых металлов. Установлено, что емкость ионитов КУ-2-8 и DOWEX MAC-3 по ионах тяжелых металлов не зависит от присутствия ионов жесткости в растворе. Показано, что положительные результаты по концентрированию сильно разбавленных растворов ионов меди можно получить при концентрации ионов меди до 1 мкг/дм³.

Впервые проведена оценка эффективности применения фильтров смешанного действия в процессах извлечения и концентрирования ионов меди, цинка, кадмия и никеля с разбавленных растворов.

Исследованы условия эффективной десорбции ионов тяжелых металлов из ионитов. Показано, что в регенерационных растворах можно повысить концентрацию металлов на несколько порядков.

Впервые изучены процессы баромембранного извлечения и концентрирования тяжелых металлов из сверхразбавленных растворов. Определено влияние ионов жесткости, гидрокарбонатов, хлоридов и сульфатов на эффективность извлечения цинка, кадмия и никеля при фильтровании растворов через обратноосмотическую и нанофильтрационную мембрану.

Предложены технологические схемы глубокой очистки воды от ионов

тяжелых металлов, позволяющие получать очищенную воду и концентраты, которые увеличивают точность анализа металлов.

Ключевые слова: тяжелые металлы, концентрат, ионный обмен, фильтр смешанного действия, мембраны, баромембранные процессы.

ABSTRACT

V. Ivanova. Concentration and recovery of heavy metal ions from natural and sewage. – Manuscript.

A dissertation submitted in satisfaction of the requirements for the degree of candidate of technical sciences on specialty 21.06.01 – ecological safety. – National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute» MSE of Ukraine, Kyiv, 2019.

The dissertation is devoted to the development of reliable and effective methods for extracting and concentrating heavy metal solutions.

Ion exchange is one of the methods that is successfully used in the industry for the removal of heavy metals, including copper ions.

It was found that the use of strong acidic cation exchanger KU-2-8 and weakly acid cationite DOWEX MAC-3 provides both water softening and copper ion extraction at its initial concentrations of 30 and 1 mg/dm³. The degree of copper extraction for ion exchangers in 6 dm³ of water was 99,6 – 100,0 %. Regeneration of ion exchangers was carried out with solutions of hydrochloric acid, the degree of desorption was 100 %.

It was established that the capacity of ion exchangers on copper ions decreases with decreasing of its concentration in the initial solution. The capacity of the DOWEX MAC-3 cationite at a copper concentration of 2 mg/dm³ reaches 30 mg-eq/dm³, and at 1 mg/dm³ – 17 mg-eq/dm³.

The conditions of effective sorption of copper and lead ions from dilute solutions was estimated. Satisfactory results on the concentration of strongly diluted solutions of copper ions can be obtained at a concentration of copper ions up to 1 µkg/dm³. At the same time, the concentration of copper ions in regenerative solutions increases to 1 – 20 mg/dm³, that is 3 – 4 orders. It has been found that weakly acidic cation exchangers should be used when concentrating lead from insoluble solutions using sorption and desorption steps. Strongly acidic cation exchangers are better to use when removing lead ions from water during cleaning.

The effectiveness of using mixed filters in the removal of zinc, cadmium, nickel and copper ions has been investigated. For the experiment, cation exchanger KU-2-8 in acid form and an anion exchange agent AB-17-8 in the basic form were used, ion exchanger volume was 50 – 70 cm³. It was shown that copper can be removed from solutions at concentrations up to 0.1 µkg/dm³, whereas zinc, cadmium and nickel ions were completely removed at initial concentrations of 0.1 – 0.2 mg/dm³.

In the study of processes for the pretreatment of solutions from zinc, cadmium

and nickel by ion exchange, it was important to determine the concentrations of ion leakage under different conditions. Thus, when zinc solution is filtered at a concentration of 0.985 mg/dm^3 , the ion exchange rate of zinc ions increases by 13 to $90 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ via ion exchanger KU-2-8. It was shown that in the DOWEX MAC-3 cationite the cadmium concentration from tap water was reduced to $0.6 - 3.4 \text{ } \mu\text{kg/dm}^3$.

It is shown that the degree of extraction of zinc, cadmium and nickel ions depends on the shape of the ion exchanger.

Processes of baromembrane purification and concentration of heavy metals from dilute solutions were studied.

It was established that the performance of the OPMN-N nanofiltration membrane depends on the working pressure and practically does not depend on the degree of selection of the permate and the concentration of the salt of the metal.

It was investigated that the use of phosphonate complexones is not universal for heavy metals. So, when extracting cadmium ions, the most effective was the use of OEDFK. Complete removal of zinc and cadmium ions in the processes of nanofiltration cleaning of solutions was achieved only with the use of OEDFK, and nickel ions - with the use of NTMFK.

It has been established that for effective removal of zinc, cadmium and nickel from natural water, it is necessary to pre-soften water and remove hydrocarbons, chlorides and sulfates. It was shown that copper ions present in tap water are completely removed.

The technological schemes of deep water purification from heavy metal ions were proposed, allowing to receive purified water and concentrates, which increase the accuracy of the metals analysis.

Підписано до друку 27.02.2019 р. Формат 60х90/16.
Папір офісний. Гарнітура Таймс Нью Роман.
Ум. друк. арк. 1,2. Тираж 110. Зам. №283

Надруковано ФОП «Черенок К.В.»
Свідоцтво В02 №353856 від 25.09.2006 р.
м. Київ, вул. Пушкінська, 45/2
тел.: (044) 235-81-92, 228-45-05